

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



22.12.2004

REC'D 17 JAN 2005

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 61 508.3
Anmeldetag: 23. Dezember 2003
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Abreicherung von Schwefel und/oder
schwefelhaltigen Verbindungen aus einer bio-
chemisch hergestellten organischen Verbindung
IPC: C 07 B, B 01 D, B 01 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 21. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Kahle

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abreicherung von Schwefel und/oder einer schwefelhaltigen Verbindung aus einer biochemisch hergestellten organischen Verbindung, dadurch gekennzeichnet, dass man die entsprechende organische Verbindung mit einem Adsorber in Kontakt bringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Abreicherung von Schwefel und/oder einer schwefelhaltigen Verbindung aus einer fermentativ hergestellten Verbindung.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2 zur Abreicherung von C₂₋₁₀-Dialkylsulfiden, C₂₋₁₀-Dialkylsulfoxiden, 3-Methylthio-1-propanol und/oder S-haltigen Aminosäuren.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2 zur Abreicherung von Dimethylsulfid.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei der biochemisch hergestellten organischen Verbindung um einen Alkohol, Ether oder eine Carbonsäure handelt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei es sich bei der biochemisch hergestellten organischen Verbindung um Ethanol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1-Butanol, Glycerin, Tetrahydrofuran, Milchsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Zitronensäure, Essigsäure, Propionsäure, 3-Hydroxy-propionsäure, Buttersäure, Ameisensäure oder Gluconsäure handelt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Adsorber um ein Kieselgel, ein Aluminiumoxid, einen Zeolith, eine Aktivkohle oder ein Kohlenstoffmolsieb handelt.
8. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Zeolith um einen Zeolith aus der Gruppe natürliche Zeolithe, Faujasit, X-Zeolith, Y-Zeolith, A-Zeolith, L-Zeolith, ZSM 5-Zeolith, ZSM 8-Zeolith, ZSM 11-Zeolith, ZSM 12-Zeolith, Mordenit, beta-Zeolith, Pentasil-Zeolith, Metal Organic Frameworks (MOF) und Mischungen hiervon, die ionen-austauschbare Kationen aufweisen, handelt.
9. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Zeolith ein molares SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis im Bereich von 2 bis 100 aufweist.



2

10. Verfahren nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Kationen des Zeoliths ganz oder teilweise gegen Metallkationen ausgetauscht sind.
- 5 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Adsorber ein oder mehrere Übergangsmetalle, in elementarer oder kationischer Form, aus den Gruppen VIII und/oder IB des Periodensystems enthält.
- 10 12. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Adsorber Silber und/oder Kupfer enthält.
- 15 13. Verfahren nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Adsorber 0,1 bis 75 Gew.-% des Metalls bzw. der Metalle enthält.
- 20 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das In-Kontakt-Bringen der biochemisch hergestellten organischen Verbindung mit dem Adsorber bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 200°C erfolgt.
- 25 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass In-Kontakt-Bringen der biochemisch hergestellten organischen Verbindung mit dem Adsorber bei einem Absolutdruck im Bereich von 1 bis 200 bar erfolgt.
- 30 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen um ≥ 90 Gew.-% (berechnet S).
- 35 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen um ≥ 95 Gew.-% (berechnet S).
- 40 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen um ≥ 98 Gew.-% (berechnet S).
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen auf < 2 Gew.-ppm (berechnet S).
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18 zur Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen auf < 1 Gew.-ppm (berechnet S).

3

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18 zur Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen auf $< 0,1$ Gew.-ppm (berechnet S).
- 5 22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in Abwesenheit von Wasserstoff durchgeführt wird.
23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die entsprechende organische Verbindung in flüssiger Phase dem Adsorber in Kontakt bringt.
- 10 24. Verwendung von Ethanol, das durch ein Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche erhalten wurde, als Lösungsmittel, Desinfektionsmittel, als Komponente in pharmazeutischen oder kosmetischen Produkten oder in Nahrungsmitteln oder in Reinigungsmitteln, als Einsatzstoff in Steam-Reformingverfahren zur Wasserstoffsynthese oder in Brennstoffzellen, oder als Baustein in der chemischen Synthese.
- 15 25. Ethanol, herstellbar durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass es
- 20 einen Gehalt an Schwefel und/oder schwefelhaltigen organischen Verbindungen im Bereich von 0 bis 2 Gew.-ppm (berechnet S),
einen Gehalt an C₃₋₄-Alkanolen im Bereich von 1 bis 5000 Gew.-ppm,
einen Gehalt an Methanol im Bereich von 1 bis 5000 Gew.-ppm,
einen Gehalt an Ethylacetat im Bereich von 1 bis 5000 Gew.-ppm und
- 25 einen Gehalt an 3-Methyl-butanol-1 im Bereich von 1 bis 5000 Gew.-ppm aufweist.
26. Ethanol nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Gehalt an Schwefel und/oder schwefelhaltigen organischen Verbindungen
- 30 im Bereich von 0 bis 1 Gew.-ppm (berechnet S) aufweist.
27. Ethanol nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Gehalt an Schwefel und/oder schwefelhaltigen organischen Verbindungen im Bereich von 0 bis 0,1 Gew.-ppm (berechnet S) aufweist.
- 35 28. Ethanol nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Gehalt an C₃₋₄-Alkanolen im Bereich von 5 bis 3000 Gew.-ppm aufweist.
- 40 29. Ethanol nach einem der vier vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Gehalt an Methanol im Bereich von 5 bis 3000 Gew.-ppm aufweist.

30. Ethanol nach einem der fünf vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Gehalt an Ethylacetat im Bereich von 5 bis 3000 Gew.-ppm aufweist.

5

31. Ethanol nach einem der sechs vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Gehalt an 3-Methyl-butanol-1 im Bereich von 5 bis 3000 Gew.-ppm aufweist.

10

Verfahren zur Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen aus einer biochemisch hergestellten organischen Verbindung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen aus einer biochemisch hergestellten organischen Verbindung, mittels diesem Verfahren herstellbares Ethanol und seine Verwendung

10

Es besteht ein wachsender Bedarf an biochemisch, z.B. fermentativ, hergestellten chemischen Verbindungen z.B. als Bausteine in der chemischen Synthese für hochwertige Chemikalien oder als „grüne“ Treibstoffe.

15

(Vgl. z.B. H. van Bekkum et al., Chem. for Sustainable Development 11, 2003, Seiten 11-21).

20

Beispiele dieser erneuerbaren Ressourcen sind Alkohole, wie Ethanol, Butanol und Methanol, Diole, wie 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol, Triole, wie Glycerin, Carbonsäuren wie Milchsäure, Essigsäure, Propionsäure, Zitronensäure, Buttersäure, Ameisensäure, Malonsäure und Bernsteinsäure.

25

Anstelle von synthetischem Ethanol, das überwiegend durch Hydratisierung von Ethylen hergestellt wird, kann für viele Anwendungen auch Ethanol aus biologischen Quellen, sogenanntes Bio-Ethanol, verwendet werden.

30

Anstelle von synthetischem 1,3-Propandiol, das überwiegend durch Hydrolyse von Acrolein zu 3-Hydroxypropanal unter saurer Katalyse gefolgt von einer metallkatalysierten Hydrierung oder durch Hydroformylierung von Ethylenoxid (Industrial Organic Chemistry, Weissmerl and Arpe, 2003) hergestellt wird, kann für viele Anwendungen auch 1,3-Propandiol aus biologischen Quellen, sogenanntes Bio-1,3-Propandiol, verwendet werden (US-A-6,514,733, DE-A-38 29 618).

35

Anstelle von synthetischer Milchsäure, die durch Hydrolyse von Lactonitril hergestellt wird, kann für viele Anwendungen auch Milchsäure aus biologischen Quellen verwendet werden (K. Weissmerl and H.-J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, p. 306).

40

Essbare Öle und Tierfette können zu Biodiesel transesterifiziert werden. Dabei entsteht neben Biodiesel eine Glycerinfraktion. Anwendungen für Glycerin umfassen solche in der chemischen Industrie, etwa die Herstellung von Pharmazeutika, Kosmetika, Polyetherisocyanate, Glyceroltripolyether (K. Weissmerl and H.-J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, p. 303).

Die Anwendungen für Ethanol umfassen solche in der chemischen Industrie, etwa die Herstellung von Ethylaminen, die Herstellung von Ethylestern aus Carbonsäuren (insb. Essigsäureethylester), die Herstellung von Butadien oder Ethylen, die Herstellung von Ethylacetat via Acetaldehyd und die Herstellung von Ethylchlorid (K. Weissermel and H.-J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2003), und in der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie oder auch in der Nahrungsmittelindustrie sowie in Reinigungsmitteln, Lösungsmitteln und Farben (N. Schmitz, Bioethanol in Deutschland, Landwirtschaftsverlag, Münster, 2003).

10

Weitere Anwendungen sind: Einsatzstoff in Steam-Reforming-Verfahren und Wasserstoffquelle in Brennstoffzellen (S. Velu et al., Cat. Letters 82, 2002, Seiten 145-52; A.N. Fatsikostas et al., Cat. Today 75, 2002, Seiten 145-55; F. Aupretre et al., Cat. Commun. 3, 2002, Seiten 263-67; V. Fierro et al., Green Chem. 5, 2003, Seiten 20-24; M. Wang, J. of Power Sources 112, 2002, Seiten 307-321).

15

Die Anwendungen für 1,3-Propandiol umfassen solche in der chemischen Industrie, etwa die Herstellung von Pharmazeutika, Polyester, Polytrimethylenterephthalate, Fasern.

20

Die Anwendungen für Milchsäure liegen in der Nahrungsmittelindustrie und in der Produktion von bioabbaubaren Polymeren.

25

Die Verwendung von biochemisch hergestellten Verbindungen, wie Bio-Ethanol, Bio-1,3-Propandiol oder Milchsäure, insbesondere in besonders reiner Form, wäre in vielen dieser Anwendungen vorteilhafter und kostengünstiger.

30

Die Reinigung bzw. Isolierung der biochemisch hergestellten Verbindungen erfolgt häufig destillativ in aufwendigen, mehrstufigen Verfahren.

35

Der Vorteil der entsprechenden biochemisch hergestellten Verbindung wird aber, wie erfindungsgemäß erkannt wurde, häufig dadurch beeinträchtigt, dass die Verbindung, auch nach den bekannten Reinigungsverfahren, in geringen Mengen Schwefel und/oder schwefelhaltige Verbindungen, insbesondere spezifische Schwefelverbindungen, enthält und der Schwefel bzw. die schwefelhaltigen Verbindungen häufig in den jeweiligen Anwendungen stört/stören.

40

So wirkt sich der Schwefelgehalt des Bio-Ethanols bei der Verwendung in der Aminierung zu Ethylaminen störend aus, indem der Metallkatalysator vergiftet wird. Entsprechendes gilt für Aminierungen anderer Bio-Alkohole.

3

Die Alkohol-Aminierung wird großtechnisch an, insbesondere heterogenen, Hydrier-/Dehydrierkatalysatoren durch Umsetzung des entsprechenden Alkohols mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt. Vergl. z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sixth edition, 2000, 'aliphatic Amines: Production from alcohols'.

Die Katalysatoren enthalten meist Übergangsmetalle, etwa Metalle der Gruppe VIII und IB, oft Kupfer, als katalytisch aktive Komponenten, die häufig auf einen anorganischen Träger wie Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, Kohlenstoff, Zirkoniumoxid, Zeolith, Hydrotalcite und ähnliche, dem Fachmann bekannte Materialien, aufgebracht sind.

Wird der entsprechende Bio-Alkohol eingesetzt, belegt sich die katalytisch aktive Metalloberfläche der Heterogenkatalysatoren mit der Zeit mehr und mehr mit dem/den durch den Bio-Alkohol eingetragenen Schwefel bzw. Schwefelverbindungen. Dies führt zu einer beschleunigten Katalysatordesaktivierung und damit zu einer deutlichen Beeinträchtigung der Wirtschaftlichkeit des jeweiligen Prozesses.

Der Schwefelgehalt von Bio-Ethanol wirkt sich durch Katalysatorvergiftung auch negativ aus, z.B. in Steam-Reforming-Verfahren zur Produktion von Wasserstoff und in Brennstoffzellen (Fuel Cells).

Allgemein wird sich der Schwefelgehalt von Chemikalien aus natürlichen Rohstoffen negativ auf deren Umsetzung auswirken, etwa wie beschrieben dadurch, dass metallische Zentren geschwefelt und dadurch deaktiviert werden, oder durch Belegung saurer oder basischer Zentren, durch das Eingehen oder Katalysieren von Nebenreaktionen, durch Ablagerungen in Produktionsanlagen sowie durch Verunreinigung der Produkte.

Ein weiterer negativer Effekt von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen in den biochemisch hergestellten Verbindungen ist deren typischer unangenehmer Geruch, was insbesondere in kosmetischen Anwendungen, in Desinfektionsmitteln, in Nahrungsmitteln und in pharmazeutischen Produkten von Nachteil ist.

Es ist daher von großem wirtschaftlichem Interesse, den Schwefel und/oder die schwefelhaltigen Verbindungen in biochemisch hergestellten organischen Verbindungen, wie z.B. Bio-Ethanol, Bio-1,3-Propandiol, Bio-1,4-Butandiol, Bio-1-Butanol, (allgemein: Bio-Alkohole) durch eine ihrer Verwendung vorgelagerte Entschwefelungsstufe abzureichern oder praktisch ganz zu entfernen.

WO-A-2003 020850, US-A1-2003 070966, US-A1-2003 113598 und US-B1-6,531,052 betreffen die Entfernung von Schwefel aus flüssigen Kohlenwasserstoffen (Benzinen).

Chemical Abstracts Nr. 102: 222463 (M.Kh. Annagiev et al., Doklady – Akademiya Nauk Azerbaidzhanskoi SSR, 1984, 40 (12), 53-6) beschreibt die Abreicherung von S-Verbindungen aus technischem Ethanol (nicht Bio-Ethanol) von 25-30 auf 8-17 mg/l durch In-Kontakt-Bringen des Ethanols bei Raumtemperatur mit Zeolithen von Clinoptilolit- und Mordenit-Typ, wobei diese Zeolithe zuvor bei 380 °C, 6 h konditioniert wurden und in einigen Fällen mit Metallsalzen, insbesondere Fe_2O_3 , behandelt wurden. Bei den abgereicherten S-Verbindungen handelt es sich um H_2S und Alkylthiole (R-SH).

- 10 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes wirtschaftliches Verfahren zur Behandlung von biochemisch hergestellten organischen Verbindungen, wie Bio-Alkoholen, z.B. Bio-Ethanol, aufzufinden, durch das in hoher Ausbeute, Raum-Zeit-Ausbeute und Selektivität die entsprechende behandelte Verbindung erhalten wird, die bei ihrer Verwendung, z.B. in chemischen Syntheseprozessen, wie
- 15 z.B. bei der Herstellung von Ethylaminen, insbesondere Mono-, Di- und Triethylamin, aus Bio-Ethanol und auch bei anderen Verwendungen, z.B. in der chemischen, kosmetischen oder pharmazeutischen Industrie oder in der Nahrungsmittelindustrie, verbesserte Eigenschaften aufweist.
- Insbesondere sollte die Verwendung eines behandelten Bio-Ethanols verlängerte Katalysatorstandzeiten bei der Synthese von Ethylaminen ermöglichen.
- 20

(Raum-Zeit-Ausbeuten werden angegeben in ‚Produktmenge / (Katalysatorvolumen • Zeit)‘ ($\text{kg}/(\text{l}_{\text{Kat.}} \cdot \text{h})$) und/oder ‚Produktmenge / (Reaktorvolumen • Zeit)‘ ($\text{kg}/(\text{l}_{\text{Reaktor}} \cdot \text{h})$).

25

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Abreicherung von Schwefel und/oder einer schwefelhaltigen Verbindung aus einer biochemisch hergestellten organischen Verbindung gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die entsprechende organische Verbindung mit einem Adsorber in Kontakt bringt.

30

- Weiterhin wurde Ethanol mit einer bestimmten Spezifikation (siehe unten), herstellbar durch das o.g. Verfahren, und seine Verwendung als Lösungsmittel, Desinfektionsmittel, als Komponente in pharmazeutischen oder kosmetischen Produkten oder in Nahrungsmitteln oder in Reinigungsmitteln, als Einsatzstoff in Steam-Reformingverfahren zur Wasserstoffsynthese oder in Brennstoffzellen, oder als Baustein in der chemischen
- 35
- Synthese gefunden.

40

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Abreicherung von Schwefel oder einer schwefelhaltigen Verbindung aus einer fermentativ hergestellten Verbindung.

5

Bei den schwefelhaltigen Verbindungen handelt es sich um anorganische oder organische Verbindungen, insbesondere um symmetrische oder unsymmetrische C_{2-10} -Dialkylsulfide, besonders C_{2-6} -Dialkylsulfide, wie Diethylsulfid, Di-n-propylsulfid, Diisopropylsulfid, ganz besonders Dimethylsulfid, C_{2-10} -Dialkylsulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Diethylsulfoxid, Dipropylsulfoxid, 3-Methylthio-1-propanol und/oder S-haltigen Aminosäuren, wie Methionin und S-Methyl-methionin.

Bei der biochemisch hergestellten organischen Verbindung handelt es sich vorzugsweise um einen Alkohol, Ether oder eine Carbonsäure, insbesondere um Ethanol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1-Butanol, Glycerin, Tetrahydrofuran, Milchsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Zitronensäure, Essigsäure, Propionsäure, 3-Hydroxy-propionsäure, Buttersäure, Ameisensäure oder Gluconsäure.

Als Adsorber werden bevorzugt ein Kieselgel, ein aktiviertes Aluminiumoxid, ein Zeolith mit hydrophilen Eigenschaften, eine Aktivkohle oder ein Kohlenstoffmolsieb eingesetzt.

Beispiele für einsetzbare Kieselgele sind Siliciumdioxid, für einsetzbare Aluminiumoxide sind Böhmit, gamma-, delta-, theta-, kappa-, chi- und alpha-Aluminiumoxid, für einsetzbare Aktivkohlen sind Kohlen hergestellt aus Holz, Torf, Kokosnussschalen, oder auch synthetische Kohlen und Ruße, hergestellt etwa aus Erdgas, Erdöl bzw. Folgeprodukten, oder polymeren organischen Materialien, die auch Heteroatome wie z.B. Stickstoff enthalten können, und für einsetzbare Kohlenstoffmolsiebe sind Molsiebe hergestellt aus Anthrazit und „hard coal“ durch partielle Oxidation, und befinden sich z.B. beschrieben in der Electronic Version of Sixth Edition of Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, Chapter Adsorption, Paragraph 'Adsorbents'.

Wird der Adsorber als Formkörper, etwa für ein Festbettverfahren hergestellt, kann er in jeder beliebigen Form verwendet werden. Typische Formkörper sind Kugeln, Stränge, Hohlstränge, Sternstränge, Tabletten, Splitt, etc. mit charakteristischen Durchmessern von 0,5 bis 5 mm, oder auch Monolithe und ähnliche strukturierte Packungen (vgl. Ullmann's Encyclopedia, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, Chapter Fixed-Bed Reactors, Par. 2: Catalyst Forms for Fixed-Bed Reactors).

Bei der Suspensionsfahrweise wird der Adsorber in Pulverform eingesetzt. Typische Partikelgrößen in solchen Pulvern liegen bei 1 – 100 μm , es können aber auch Partikel deutlich kleiner als 1 μm verwendet werden, etwa beim Einsatz von Ruß. Die Filtration kann in Suspensionsverfahren diskontinuierlich, etwa durch Tiefenfiltration durchgeführt werden. In kontinuierlichen Verfahren bietet sich etwa die Querstromfiltration an.

Bevorzugt werden als Adsorber Zeolithe, insbesondere Zeolithe aus der Gruppe natürliche Zeolithe, Faujasit, X-Zeolith, Y-Zeolith, A-Zeolith, L-Zeolith, ZSM 5-Zeolith, ZSM

8-Zeolith, ZSM 11-Zeolith, ZSM 12-Zeolith, Mordenit, beta-Zeolith, Pentasil-Zeolith, und Mischungen hiervon, die Ionen-austauschbare Kationen aufweisen, eingesetzt.

5 Solche, auch kommerzielle, Zeolithe sind beschrieben in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Engineering 4th Ed. Vol 16. Wiley, NY, 1995, und auch z.B. in Catalysis and Zeolites, J. Weitkamp and L. Puppe, Eds, Springer, Berlin (1999), aufgeführt.

10 Es können auch sogenannte Metal Organic Frameworks (MOFs) eingesetzt werden (z.B. Li et al., Nature, 402, 1999, Seiten 276-279).

15 Die Kationen des Zeoliths, z.B. H^+ bei einem Zeolith in der H-Form oder Na^+ bei einem Zeolith in der Na-Form, werden bevorzugt ganz oder teilweise gegen Metallkationen, insbesondere Übergangsmetallkationen, ausgetauscht. (Beladen der Zeolithe mit Metallkationen).

20 Das kann z.B. durch Ionenaustausch, Tränkung oder Verdampfung von löslichen Salzen erfolgen. Bevorzugt werden die Metalle aber durch Ionenaustausch auf den Zeolithen aufgebracht, da sie dann, wie erfindungsgemäß erkannt, eine besonders hohe Dispersion und damit eine besonders hohe Schwefel-Adsorptionskapazität aufweisen. Der Kationenaustausch ist z.B. möglich ausgehend von Zeolithen in der Alkalimetall-, H-, oder Ammonium-Form. In Catalysis and Zeolites, J. Weitkamp and L. Puppe, Eds., Springer, Berlin (1999), sind solche Ionenaustauschtechniken für Zeolithe ausführlich beschrieben.

25 Bevorzugte Zeolithe weisen ein Modul (molares $SiO_2 : Al_2O_3$ – Verhältnis) im Bereich von 2 bis 1000, besonders 2 bis 100, auf.

30 Ganz besonders werden im erfindungsgemäßen Verfahren Adsorber, insbesondere Zeolithe, eingesetzt, die ein oder mehrere Übergangsmetalle, in elementarer oder kationischer Form, aus den Gruppen VIII und IB des Periodensystems, wie Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag und/oder Au, bevorzugt Ag und/oder Cu, enthalten.

35 Der Adsorber enthält bevorzugt 0,1 bis 75 Gew.-%, insbesondere 1 bis 60 Gew.-%, ganz besonders 5 bis 50 Gew.-%, (jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Adsorbers) des Metalls bzw. der Metalle, insbesondere des Übergangsmetalls bzw. der Übergangsmetalle.

40 Verfahren zur Herstellung solcher metallhaltigen Adsorber sind dem Fachmann z.B. aus Larsen et al., J. Chem. Phys. 98, 1994 Seiten 11533-11540 und J. Mol. Catalysis A, 21 (2003) Seiten 237-246, bekannt.

In Catalysis and Zeolites, J. Weitkamp and L. Puppe, Eds, Springer, Berlin (1999) sind Ionenaustauschtechniken für Zeolithe ausführlich beschrieben.

- Beispielsweise beschreibt A.J. Hernandez-Maldonado et al. in Ind. Eng. Chem. Res. 42, 2003, Seiten 123-29, eine geeignete Methode, in der ein Ag-Y-Zeolith hergestellt wird, durch Ionenaustausch von Na-Y-Zeolith mit einem Überschuss an Silbernitrat in wässriger Lösung (0,2 molar) bei Raumtemperatur in 24-48 Stunden. Nach dem Ionenaustausch wird der Feststoff durch Filtration isoliert, mit großen Mengen an deionisiertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.
- Beispielsweise ist auch in T.R. Felthouse et al., J. of Catalysis 98, Seiten 411-33 (1986), beschrieben, wie aus den H-Formen von Y-Zeolith, Mordenit und ZSM-5 jeweils die Pt-haltigen Zeolithe hergestellt werden.
- Auch die in WO-A2-03/020850 offenbarten Methoden zur Herstellung von Cu-Y- und Ag-Y-Zeolithen durch Ionenaustausch ausgehend von Na-Y-Zeolithen sind geeignet, um für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugte Adsorber zu erhalten.
- Ganz bevorzugte Adsorber sind:
- Ag-X-Zeolith mit einem Ag-Gehalt von 10 bis 50 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmasse des Adsorbers) und
- Cu-X-Zeolith mit einem Cu-Gehalt von 10 bis 50 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmasse des Adsorbers).
- Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Adsorber mit der organischen Verbindung im Allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 0 °C bis 200°C, insbesondere von 10 °C bis 50°C, in Kontakt gebracht.
- Das In-Kontakt-Bringen mit dem Adsorber erfolgt bevorzugt bei einem Absolutdruck im Bereich von 1 bis 200 bar, insbesondere 1 bis 5 bar.
- Besonders bevorzugt wird bei Raumtemperatur und drucklos (Atmosphärendruck) gearbeitet.
- In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die entsprechende organische Verbindung in flüssiger Phase, d.h. in flüssiger Form oder gelöst oder suspendiert in einem Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel, mit dem Adsorber in Kontakt gebracht.
- Als Lösungsmittel kommen insbesondere solche in Betracht, die die zu reinigenden Verbindungen möglichst vollständig zu lösen vermögen oder sich mit diesen vollständig mischen und die unter den Verfahrensbedingungen inert sind.

- Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Wasser, cyclische und alicyclische Ether, z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan, Dimethoxypropan, Dimethyldiethylenglykol, aliphatische Alkohole wie Methanol, Ethanol, n- oder Isopropanol, n-, 2-, iso- oder tert.-Butanol, Carbonsäureester wie Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurepropylester oder Essigsäurebutylester, sowie aliphatische Etheralkohole wie Methoxypropanol.
- Die Konzentration an zu reinigender Verbindung in der flüssigen, lösungsmittelhaltigen Phase kann grundsätzlich frei gewählt werden und liegt häufig im Bereich von 20 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung/Mischung.
- Eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass es, drucklos oder unter Druck, in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt wird.
- Das Verfahren kann in der Gas- oder Flüssigphase, Festbett- oder Suspensionsfahrweise durchgeführt werden, mit oder ohne Rückvermischung, kontinuierlich oder diskontinuierlich entsprechend den dem Fachmann bekannten Verfahren (z.B. beschrieben in Ullmann's Encyclopedia, sixth edition, 2000 electronic release, Chapter „Adsorption“).
- Um einen möglichst hohen Abreicherungsgrad der Schwefelverbindung zu erhalten, bieten sich insbesondere Verfahren mit einem geringen Grad an Rückvermischung an.
- Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht insbesondere die Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen aus der jeweiligen Verbindung um ≥ 90 , besonders ≥ 95 , ganz besonders ≥ 98 Gew.-% (jeweils berechnet S).
- Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht insbesondere die Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen aus der jeweiligen Verbindung auf einen Restgehalt von < 2 , besonders < 1 , ganz besonders von 0 bis $< 0,1$ Gew.-ppm (jeweils berechnet S).
- Das im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzte Bio-Ethanol wird im Allgemeinen aus Agrarprodukten wie Melasse, Rohrzuckersaft, Maisstärke oder aus Produkten der Holzverzuckerung und aus Sulfitablaugen durch Fermentation erzeugt.
- Bevorzugt wird Bio-Ethanol eingesetzt, dass durch Fermentation von Glukose unter CO_2 -Abspaltung erhalten wurde (K. Weissermel und H.-J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, p. 194; Electronic Version of Sixth Edition of Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, Chapter Ethanol, Paragraph Fermentation). Das Ethanol wird in der Regel durch Destillationsverfahren aus den

Fermentationsbrühen gewonnen: Electronic Version of Sixth Edition of Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, Chapter Ethanol, Paragraph Recovery and Purification.

- 5 Erfindungsgemäß findet das mit dem gefundenen Verfahren hergestellte Ethanol vor-
teilhaft Verwendung

als Baustein in der chemischen Synthese, z.B.

- 10 in (dem Fachmann bekannten) Verfahren zur Herstellung eines primären, sekundären
oder tertiären Ethylamins, eines Mono- oder Diethylamins, insbesondere von Mono-,
Di- und/oder Triethylamin, durch Umsetzung des Ethanols mit NH_3 , einem primären
Amin bzw. einem sekundären Amin in Gegenwart von Wasserstoff bei erhöhten Tem-
peraturen und Drucken in Gegenwart eines Heterogenkatalysators enthaltend ein Me-
tall der Gruppe VIII und/oder IB des Periodensystems,

- 15 in (dem Fachmann bekannten) Verfahren zur Herstellung eines Ethylesters, insbeson-
dere durch Veresterung von Ethanol mit einer Carbonsäure oder Umesterung eines
Carbonsäureesters mit Ethanol,

- 20 in (dem Fachmann bekannten) Verfahren zur Herstellung von Ethylen durch Dehydrati-
sierung,

als Lösungsmittel, Desinfektionsmittel, und

- 25 als Komponente in pharmazeutischen oder kosmetischen Produkten oder in Nah-
rungsmitteln oder in Reinigungsmitteln, als Einsatzstoff in Steam-Reformingverfahren
zur Wasserstoffsynthese oder in Brennstoffzellen.

- 30 Gegenstand vorliegender Erfindung ist auch ein mit dem erfindungsgemäßen Verfah-
ren herstellbares Ethanol, das

- einen Gehalt an Schwefel und/oder schwefelhaltigen organischen Verbindungen im
Bereich von 0 bis 2 Gew.-ppm, besonders 0 bis 1 ppm, ganz besonders 0 bis 0,1 ppm,
35 (jeweils berechnet S),

einen Gehalt an C_{3-4} -Alkanolen im Bereich von 1 bis 5000 Gew.-ppm, besonders 5 bis
3000 Gew.-ppm, ganz besonders 10 bis 2000 Gew.-ppm,

- 40 einen Gehalt an Methanol im Bereich von 1 bis 5000 Gew.-ppm, besonders 5 bis 3000
Gew.-ppm, ganz besonders 10 bis 2000 Gew.-ppm,

10

einen Gehalt an Ethylacetat im Bereich von 1 bis 5000 Gew.-ppm, besonders 5 bis 3000 Gew.-ppm, ganz besonders 10 bis 2000 Gew.-ppm, und

5 einen Gehalt an 3-Methyl-butanol-1 im Bereich von 1 bis 5000 Gew.-ppm, besonders 5 bis 3000 Gew.-ppm, ganz besonders 10 bis 2000 Gew.-ppm,

aufweist.

Beispiele

10

Herstellung von Ag-Zeolithen

Beispiel 1: Pulver-Ag-Zeolith

15 Eine AgNO_3 -Lösung (7,71 g AgNO_3 in Wasser, 200 ml gesamt) wurde in einem Becherglas vorgelegt, der Zeolith (ZSM-5, 200 g, molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis = 40-48, Na-Form) unter Rühren langsam dazu gegeben und bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Dann wurde der Adsorber über einen Faltenfilter filtriert. Danach wurde der Adsorber 16 h bei 120°C im dunklen Trockenschrank getrocknet. Der Adsorber enthielt

20 2,1 Gew.-% Ag (bezogen auf die Gesamtmasse der Adsorbers).

Beispiel 2: Formkörper-Ag-Zeolith

25 Eine AgNO_3 -Lösung (22,4 g in Wasser, 100 ml gesamt) wurde in einem Becherglas vorgelegt. Der Zeolith (65 g Molsieb 13X in Form von Kugeln mit 2,7 mm Durchmesser, molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis = 2, Na-Form) wurde in der Apparatur vorgelegt. Nun wurden 400 ml Wasser eingefüllt und bei Raumtemperatur in einer kontinuierlichen Anlage im Kreislauf gepumpt. Die Ag-Nitrat-Lösung wurde in 1 h zugetropft. Nun wurde über Nacht (23 h) im Kreislauf gepumpt. Danach wurde der Adsorber mit 12 Liter

30 vollentsalztem Wasser Nitrat-frei abgewaschen und anschließend bei 120°C über Nacht im dunklen Trockenschrank getrocknet. Der Adsorber enthielt 15,9 Gew.-% Ag (bezogen auf die Gesamtmasse der Adsorbers).

Beispiele A

35

Alle ppm-Angaben in diesem Dokument beziehen sich auf das Gewicht.

Zur Testung der Entschwefelung wurde jeweils 10 g des Adsorbers (vgl. die folgende Tabelle) in einem Trockenschrank bei 150°C über Nacht zur Entfernung adsorbierten

40 Wassers ausgeheizt. Nach dem Erkalten des Feststoffs wurde er aus dem Trockenschrank entnommen und mit 300 ml Ethanol (Ethanol absolut, > 99,8 %, Quelle: Riedel de Haën) übergossen. Dem Ethanol waren ca. 17 ppm Dimethylsulfid (entspricht ca.

9 ppm Schwefel) zugegeben, da in Vorversuchen gefunden wurde, dass Dimethylsulfid eine für die in Bio-Ethanol enthaltenen organischen Schwefelverbindungen repräsentative Schwefelverbindung ist.

- 5 Der Ag/ZSM-5-Adsorber wurde hergestellt durch Ionenaustausch des Na-ZSM-5 mit einer wässrigen AgNO_3 -Lösung (50 g ZSM-5, 1,94 g AgNO_3 , 50 ml Tränklösung). Dabei wurde ein kommerziell verfügbarer ZSM-5 (molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnis = 40-48, Na-Form, ALSI-PENTA®) verwendet. Der Katalysator wurde anschließend bei 120°C getrocknet.

10

Der Ag/ SiO_2 -Adsorber wurde hergestellt durch Tränkung von SiO_2 (BET ca. 170 m^2/g , Na_2O -Gehalt: 0,4 Gew.-%) mit einer wässrigen AgNO_3 -Lösung (40 g SiO_2 , 1,6 g AgNO_3 , 58 ml Tränklösung). Der Katalysator wurde anschließend bei 120°C getrocknet und bei 500 °C calciniert.

15

Der Ag/ Al_2O_3 -Adsorber wurde hergestellt durch Tränkung von gamma- Al_2O_3 (BET ca. 220 m^2/g) mit einer wässrigen AgNO_3 -Lösung (40 g Al_2O_3 , 1,6 g AgNO_3 , 40 ml Tränklösung). Der Katalysator wurde anschließend bei 120°C getrocknet und bei 500°C calciniert.

20

Die Ethanol/Adsorber-Suspension wurde in einen 4-Hals-Glaskolben überführt, in den für ca. 5 Min. Stickstoff zur Inertisierung eingeleitet wurde. Anschließend wurde der Kolben verschlossen und die Suspension für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Versuch wurde der Adsorber über einen Faltenfilter filtriert. Vom Filtrat und ggf.

25

auch vom Adsorber wurde der Schwefelgehalt bestimmt:

Adsorber	S-Gehalte / ppm			
	Eintrag	Austrag	Adsorber frisch	beladener Adsorber
Ag/ZSM-5	9	< 2	25	230
ZSM-5	9	4	n.b.	n.b.
Ag/ Al_2O_3	9	2	n.b.	n.b.
Ag/ SiO_2	9	4	n.b.	n.b.

(n.b. = nicht bestimmt)

- 30 Die Tabelle zeigt, dass insbesondere der Silber-beladene Zeolith in der Lage war, den Schwefelgehalt auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze (= 2 ppm) abzusinken.

Auch nach dreimaligem Einsatz derselben Ag/ZSM-5-Probe wurde nach Versuchsdurchführung < 2 ppm Schwefel im Ethanol detektiert.

35

12

Auch bei den Adsorbern, bei denen Silber auf andere Träger wie Al_2O_3 oder SiO_2 aufgebracht wurde, konnte eine Entschwefelung festgestellt werden. Auch der undotierte Zeolith führte zu einer gewissen Schwefelabreicherung aus dem Ethanol. Das beste Resultat wurde am silberdotierten Zeolithen erhalten.

5

Auch sonstige Materialien, wie $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren oder Ni-Katalysatoren, waren für die S-Entfernung aus Bio-Ethanol geeignet, aber weniger gut als der Silberdotierte Zeolith, selbst dann, wenn bei erhöhter Temperatur und unter Zugabe von Wasserstoff gearbeitet wurde.

10

Beispiele B

Beispiel B1

- 15 Zur Testung der Entschwefelung wurde 20 g des pulverförmigen Adsorbers Ag-ZSM5, 2,1 Gew.-% Ag verwendet (siehe Beispiel 1) und mit 300 ml Ethanol (Ethanol absolut, > 99,8 %, Quelle: Riedel de Haën) übergossen. Dem Ethanol waren ca. 175 ppm Dimethylsulfid (> 99 %, Merck) (entspricht ca. 90 ppm Schwefel) zugegeben, da in
- 20 Vorversuchen gefunden wurde, dass Dimethylsulfid eine für die in Bio-Ethanol enthaltenen organischen Schwefelverbindungen repräsentative Schwefelverbindung ist. Die Ethanol/Adsorber-Suspension wurde in einen geschlossenen 4-Hals-Glaskolben überführt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur und Normaldruck gerührt. Nach dem Versuch wurde der Adsorber über einen Faltenfilter filtriert. Vom
- Eintrag, Filtrat und ggf. auch vom Adsorber wurde der Schwefelgehalt (Coulometrisch)
- 25 bestimmt. Dieselbe Ag-ZSM5-Probe wurde noch dreimal eingesetzt:

Einsatz	Verweilzeit Stunden	Eintrag S ppm	Austrag S ppm	Beladener Adsorber S ppm
1	5	84	<2	1300
2	24	84	<2	2800
3	24	95	10	4600
4	24	97	29	5900

Beispiel B2

- 30 Zur Testung der Entschwefelung wurde pulverförmige Entschwefelungsmaterialien mit 300 ml Ethanol (Ethanol absolut, > 99,8 %, Riedel de Haën) übergossen. Dem Ethanol waren ca. 175 ppm Dimethylsulfid (> 99 %, Merck) (entspricht ca. 90 ppm Schwefel) zugegeben. Die Ethanol/Adsorber-Suspension wurde in einen geschlossenen 4-Hals-Glaskolben überführt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur und Normaldruck für
- 35 24 Stunden gerührt. Nach dem Versuch wurde der Adsorber über einen Faltenfilter

filtriert. Vom Eintrag, Filtrat und ggf. auch vom Adsorber wurde der Schwefelgehalt (Coulometrisch) bestimmt.

Adsorber	Adsorber Gew.-%	Eintrag S ppm	Austrag S ppm	Beladener Adsorber S ppm
40 CuO/40 ZnO/20 Al ₂ O ₃ , in Gew.-%	8,5	84	64	22
17 NiO/ 15 SiO ₂ / 5 Al ₂ O ₃ / 5 ZrO ₂ , in Gew.-%	8,5	95	58	9
5 Gew.-% Pd/C	2,5	100	39	2300
2. Einsatz des Pd/C-Adsorbers		97	60	3000

- 5 Die Materialien CuO-ZnO/Al₂O₃ und NiO/SiO₂/Al₂O₃/ZrO₂ sind für die Entschwefelung geeignet, aber weniger gut als z.B. ein Silber-dotierter Zeolith, selbst dann, wenn bei erhöhter Temperatur und unter Zugabe von Wasserstoff gearbeitet wurde. Wird Palladium auf Kohle eingesetzt, wird Schwefel aus Ethanol aufgenommen.

10 Beispiel B3

Zur Testung des Adsorbers wurde eine kontinuierliche Festbettanlage mit einem Gesamtvolumen von 192 ml mit 80,5 g Ag-13X Kugeln (15,9 Gew.-% Ag, 2,7 mm Kugeln, beschrieben in Beispiel 2) gefüllt. Dem Feed Ethanol (Ethanol absolut, > 99,8 %, Riedel de Haën) waren ca. 80 ppm Dimethylsulfid, (> 99 %, Merck) (entspricht ca. 40 ppm Schwefel) zugegeben. Das Feed wurde in Sumpffahrweise über den Adsorber gefahren. Während der Probennahme wurde immer die Probeflasche mit einer Eis/Salz-Mischung gekühlt.

Standzeit	Kumulierte Belastung (ppm S/g Adsorber)	Eintrag S ppm	Austrag S ppm
24	934	38	<2
48	1623	41	<2
72	2222	42	<2

20

Die Schwefelbestimmung im Ein- und Austrag erfolgte (in allen Beispielen) Coulometrisch (DIN 51400 Teil 7) mit einer Nachweisgrenze von 2 ppm.

Beispiel B4

25

Zur Testung der Entschwefelung wurde jeweils 4 g des Adsorbers (vgl. die folgende Tabelle) mit 500 ml Ethanol (Ethanol absolut, > 99,8 %, Riedel de Haën) übergossen.

14

Dem Ethanol waren ca. 390 ppm Dimethylsulfid, (> 99 %, Merck) (entspricht ca. 200 ppm Schwefel) zugegeben.

- 5 Die Herstellung des Ag-13X ist beschrieben in Beispiel 1. CBV100 und CBV720 sind Zeolith-Y Systeme. Die Dotierung mit Metallen wurde durch Kationenaustausch analog Beispiel 1 durchgeführt, hierbei wurden AgNO_3 - bzw. CuNO_3 -Lösungen eingesetzt. Der Cu-CPV720 wurde anschließend bei 450 °C in N_2 calciniert.

- 10 Die Ethanol/Adsorber-Suspension wurde in einen 4-Hals-Glaskolben überführt und für 24 h bei Raumtemperatur drucklos gerührt. Nach dem Versuch wurde der Adsorber über einen Faltenfilter filtriert. Vom Filtrat und ggf. auch vom Adsorber wurde der Schwefelgehalt bestimmt:

Adsorber	Form	S-Gehalte / ppm		
		Eintrag	Austrag	beladener Adsorber
Kein	-	200	170	-
Ag-13X	Kugeln (2,7 mm)	200	96	n.b.
Ag-CBV100	Pulver	190	13	18000
Ag-CBV720	Pulver	190	77	n.b.
Cu-CBV720	Pulver	190	97	390

- 15 (n.b. = nicht bestimmt)

Die Tabelle zeigt, dass sowohl Silber-dotierte Zeolithe als auch Kupfer-dotierte Zeolithe in der Lage sind Ethanol zu entschwefeln.

- 20 Beispiel

Verschiedene kommerzielle Bio-Ethanol Qualitäten wurden untersucht auf ihren Schwefelgehalt.

	Bio-EtOH 1	Bio-EtOH 2	Bio-EtOH 3	Bio-EtOH 4	Bio-EtOH 5	Bio-EtOH 6	Bio-EtOH 7
Ges.-S (Gew.-ppm)	0,6	1	0.6	8	2	49	2
Sulfat-S (Gew.-ppm)	0,33	0,43	0.2	n.b.	0.9	6	2

- 25

Ges.-S = Gesamt-Schwefel, coulometrisch bestimmt nach DIN 51400 Teil 7

Sulfat-S = Sulfat-Schwefel, ionenchromatographisch bestimmt analog EN ISO 10304-2

Verfahren zur Abreicherung von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Verbindungen aus einer biochemisch hergestellten organischen Verbindung

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Abreicherung von Schwefel und/oder einer schwefelhaltigen Verbindung aus einer biochemisch hergestellten organischen Verbindung gefunden, indem man die entsprechende organische Verbindung mit einem Adsorber in Kontakt bringt.

10

Ethanol mit einer bestimmten Spezifikation, herstellbar durch das o.g. Verfahren, und seine Verwendung als Lösungsmittel, Desinfektionsmittel, als Komponente in pharmazeutischen oder kosmetischen Produkten oder in Nahrungsmitteln oder in Reinigungsmitteln, als Einsatzstoff in Steam-Reformingverfahren zur Wasserstoffsynthese oder in Brennstoffzellen, oder als Baustein in der chemischen Synthese.

15

**PCT-ANTRAG (ANHANG - BLATT FÜR DIE
GEBÜHRENBERECHNUNG)**

22. Dez. 2004

Original (für EINREICHUNG)

(Dieses Blatt zählt nicht als Blatt der internationalen Anmeldung und ist nicht Teil derselben)

0	Vom Anmeldeamt auszufüllen		
0-1	Internationales Aktenzeichen		2004 / 014591
0-2	Eingangsstempel des Anmeldeamts		22 DEC 2004
0-4	Formular PCT/RO/101 (Anlage) PCT-Blatt für die Gebührenberechnung		
0-4-1	erstellt durch Benutzung von		PCT-SAFE [EASY mode] Version 3.50 (Build 0002.162)
0-9	Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts		0000055227
2	Anmelder		BASF AKTIENGESELLSCHAFT
12	Berechnung der vorgeschriebenen Gebühren		Höhe der Gebühr/ Multiplikator
12-1	Übermittlungsgebühr	T	⇒ 100
12-2-1	Recherchegebühr	S	⇒ 1550
12-2-2	Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA)		EP
12-3	Internationale Anmeldegebühr (erste 30 Blätter)	i1	902
12-4	Anzahl der Blätter über 30	0	
12-5	Zusatzblattgebühr	(X) 0	
12-6	Gesamtbetrag der weiteren Gebühren	i2	0
12-7	i1 + i2 =	i	902
12-12	EASY-Ermäßigung	R	- 64
12-13	Gesamtbetrag der internationalen Gebühr (i-R)	⇒	838
12-14	Gebühr für Prioritätsbeleg		
	Anzahl der beantragten Prioritätsbelege	0	
12-15	Gebühr per Prioritätsbeleg	(X) 30	
12-16	Gesamtbetrag Gebühr für Prioritätsbeleg(e):	P	⇒
12-17	Gesamtbetrag der zu zahlenden Gebühren (T+S+I+P)	⇒	2488

22. Dez. 2004

0000055227

2/2

**PCT-ANTRAG (ANHANG - BLATT FÜR DIE
GEBÜHRENBERECHNUNG)**

Original (für EINREICHUNG)

(Dieses Blatt zählt nicht als Blatt der internationalen Anmeldung und ist nicht Teil derselben)

12-19	Zahlungsart	Abbuchungsauftrag
12-20	Anweisungen betreffend laufendes Konto	
	Das Anmeldeamt:	Europäisches Patentamt (EPA) (RO/EP)
12-20-1	Die Bevollmächtigung, den o.g. Gesamtbetrag der Gebühren abzubuchen	✓
12-20-2	Die Bevollmächtigung, Fehlbeträge oder Überzahlungen des Gesamtbetrags zu belasten bzw. gutzuschreiben	✓
12-20-3	Die Bevollmächtigung, die Gebühr für Prioritätsbeleg abzubuchen	✓
12-21	Nummer des laufenden Kontos	2800.0009
12-22	Datum	20. Dezember 2004 (20.12.2004)
12-23	Name und Unterschrift	BASF Aktiengesellschaft <i>T. A. for</i>

Original zur Kass.